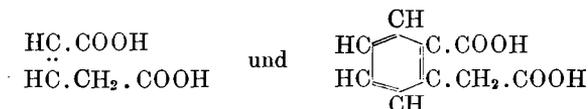


**527. W. Dieckmann und Wilhelm Meiser:**  
**Über Homophthalsäureester, Oxymethylen-homophthalsäure-**  
**ester und die aus ihm entstehenden Isocumarin- und Isocarbo-**  
**styryl-Derivate.**

[Mitteilung aus d. Chem. Institut. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1908.)

Die strukturelle Analogie der Homophthalsäure mit der Glutaconsäure, als deren Benzoderivat sie gemäß den Formeln



aufgefaßt werden kann, regte zu einem Vergleich beider Säuren in verschiedener Richtung an. Ein solcher Vergleich bot Interesse zunächst in Bezug auf die Frage, wie weit sich die bemerkenswerte Reaktivität des Glutaconesters<sup>1)</sup> beim Homophthalsäureester wiederfindet, und ergab der Erwartung gemäß, daß die Methylengruppe des Homophthalesters weit weniger reaktionsfähig ist als die des Glutaconsäureesters. Er zeigt also, daß die Benzolbindung weniger reaktivierend wirkt oder — nach anderer Auffassung — die reaktivierende Wirkung der Carbonylgruppe in geringerem Grade fortzupflanzen vermag, als die Äthylenbindung. Die geringere Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Homophthalester gegenüber der des Glutaconsäureesters<sup>2)</sup> zeigt sich darin, daß sie durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkyl nicht alkylierbar ist, wie wir bei Wiederholung der von Gabriel<sup>3)</sup> vor längerer Zeit mitgeteilten Versuche auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen bestätigt fanden. Sie tritt weiter deutlich hervor im Verhalten der Ester gegen Diazobenzol. Während der Glutaconsäureester mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung glatt kuppelt<sup>4)</sup>, bleibt die Kupplung beim Homophthalsäureester vollständig aus. Dagegen erwies sich bemerkenswerter Weise das Anhydrid der Homophthalsäure als kupplungsfähig unter Bildung von Benzolazo-homophthalsäureanhydrid oder Phthalon-

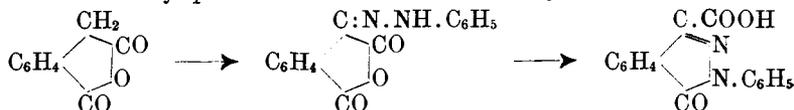
<sup>1)</sup> Vergl. F. Henrich, diese Berichte **31**, 2103 [1898]; **32**, 668 [1898]; **35**, 1663 [1902] und Monatsh. f. Chem. **20**, 539.

<sup>2)</sup> F. Henrich, loc. cit., und Blaise, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1015 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **20**, 2499 [1887].

<sup>4)</sup> F. Henrich, diese Berichte **35**, 1666 [1902].

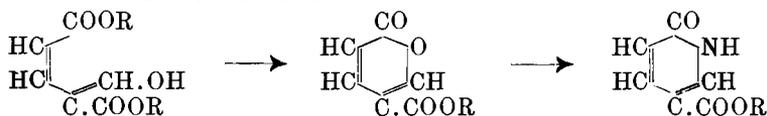
säureanhydrid-phenylhydrazon (das bei Spaltung mit Säuren oder Alkalien 3-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäure liefert).



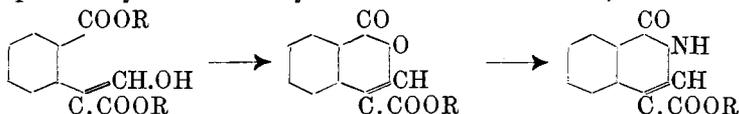
In diesem prägnanten Unterschied zwischen dem Ester der Homophthalsäure einerseits, ihrem Anhydrid und Imid<sup>1)</sup> andererseits in Bezug auf die Kupplungsfähigkeit tritt die Erhöhung der Reaktivität durch Ringschluß, wie sie auch in anderen Fällen festgestellt ist, besonders deutlich hervor.

Ein Vergleich des Homophthalsäureesters mit dem Glutaconsäureester bezüglich ihres Verhaltens gegen Natriumalkoholat zeigte, daß er im Gegensatz zum Glutaconsäureester<sup>2)</sup> in normaler Weise unter Bildung eines Naphthalinderivates kondensiert wird, über dessen noch nicht völlig abgeschlossene Untersuchung demnächst berichtet werden soll.

Dagegen ließ ein Vergleich der Oxymethylderivate beider Ester die erwartete weitgehende Analogie deutlich hervortreten. Wie der Oxymethylen-glutaconsäureester<sup>3)</sup> in  $\alpha$ -Pyron-carbonsäureester (Cumalinsäureester) und unter der Einwirkung von Ammoniak resp. Aminen in  $\alpha$ -Pyridon-carbonsäure resp. *N*-Alkyl- $\alpha$ -pyridon-carbonsäure überführbar ist:



erweist sich der Oxymethylen-homophthalester, der im Gegensatz zum Oxymethylen-glutaconsäureester<sup>4)</sup> leicht und glatt durch Kondensation von Homophthalester und Ameisensäureester darstellbar ist, als überführbar in die Benzoderivate dieser Verbindungen (Isocumarin-4-carbonsäureester und Isocarbostyryl-4-carbonsäureester resp. 2-Alkyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureester):



<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte **20**, 1205 [1887].

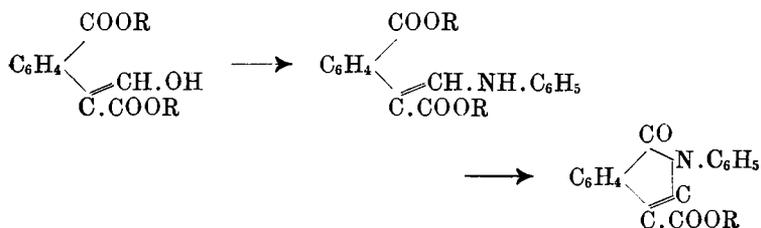
<sup>2)</sup> Vergl. v. Pechmann, Bauer und Obermiller, diese Berichte **37**, 2113 [1904].

<sup>3)</sup> Vergl. v. Pechmann, Ann. d. Chem. **264**, 261; **273**, 164 und v. Pechmann und Welsh, diese Berichte **17**, 2390 [1884].

<sup>4)</sup> v. Pechmann, diese Berichte **32**, 2301 [1899].

Diese Übergänge erfolgen außerordentlich leicht und glatt und treten anscheinend leichter ein, als beim Oxymethylen-glutaconsäureester. So erfolgt die Bildung von Isocumarin-4-carbonsäureester aus Oxymethylen-homophthalester, bei dem eine der Bildung von Trimesinsäureester aus Oxymethylen-glutaconsäureester analoge Kondensation<sup>1)</sup> ausgeschlossen ist, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell und glatt beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel schon bei 100° und vollzieht sich schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Alkali, z. B. in der wäßrigen Lösung seiner Alkalisalze, selbst bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung.

Ebenso erfolgt der Übergang in Isocarbostyryl-4-carbonsäureester resp. 2-Alkyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureester so leicht, daß die erwarteten Zwischenprodukte Aminomethylen- resp. Alkylaminomethylen-homophthalester nicht isolierbar waren. Dagegen konnte der bei Einwirkung von Anilin primär entstehende Phenylaminomethylen-homophthalester gefaßt werden, geht aber schon beim Erhitzen für sich oder mit Anilin in 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureester über und erleidet Ringschluß auch bei Verseifung schon in der Kälte, die direkt zu 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure statt zu der erwarteten Phenylamino-homophthalsäure führt:



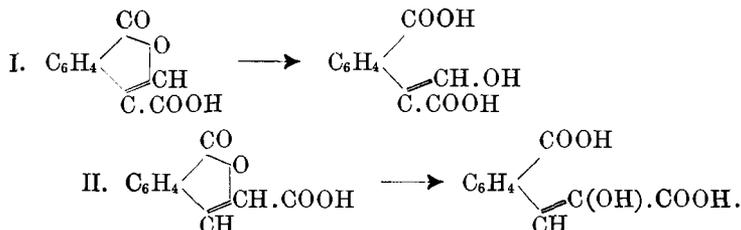
Die durch Verseifung der so aus Oxymethylen-homophthalsäureester erhaltenen Ester gewonnenen Säuren (Isocumarin-4-carbonsäure und Isocarbostyryl-4-carbonsäure resp. 2-Alkyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure) zeigen mit den von Bamberger und Kitschelt<sup>2)</sup>, Zincke<sup>3)</sup>, sowie Bamberger und Frew<sup>4)</sup> beschriebenen isomeren Säuren (Isocumarin-3-carbonsäuren, Isocarbostyryl-3-carbonsäuren resp. 2-Alkyl-isocarbostyryl-3-carbonsäuren) weitgehendste Analogie und lassen auch in der Haftfestigkeit der Carboxylgruppe keinen wesentlichen Unterschied hervortreten. Ein solcher tritt dagegen auf in allen den Reaktionen, die unter Aufspaltung des Isocumarin-Ringes verlaufen, und erklärt sich

<sup>1)</sup> v. Pechmann, loc. cit., sowie W. Wislicenus und Bindemann, Ann. d. Chem. 316, 29.

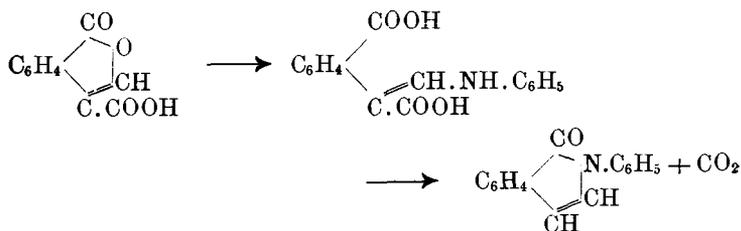
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 896 und 1145 [1892].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1496 [1892].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 207 [1894].

daraus, daß diese bei der Isocumarin-4-carbonsäure zu der leicht veränderlichen Oxymethylen-homophthalsäure (I), bei der Isocumarin-3-carbonsäure dagegen zu der viel beständigeren  $\alpha$ -Oxyzimt-*o*-carbonsäure (Oxalyl-*o*-toluylsäure) (II) führen:



So wird die durch Einwirkung von Alkali auf Isocumarin-4-carbonsäure primär entstehende Oxymethylen-homophthalsäure in der Wärme leicht weiter gespalten in Ameisensäure und Homophthalsäure und schon in der Kälte (anscheinend unter Bildung ähnlicher Produkte, wie Bamberger und Frew sie bei der Einwirkung von Alkali auf Isocumarin beobachtet haben) weiter verändert, während die  $\alpha$ -Oxyzimt-*o*-carbonsäure gegen Alkali recht beständig ist und erst durch andauerndes Erwärmen mit Alkali in Oxalsäure und *o*-Toluylsäure gespalten wird<sup>1)</sup>. So erklärt sich weiter, daß die unter der Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur glatt verlaufende Umwandlung von Isocumarin-4-carbonsäure in Isocarbostyryl-4-carbonsäure in der Wärme von Kohlensäure-Abspaltung und Bildung von Isocarbostyryl begleitet ist, und daß beim Kochen die Isocumarin-4-carbonsäure mit Anilin an Stelle der Isocarbostyryl-4-carbonsäure ausschließlich 2-Phenyl-isocarbostyryl entsteht, während die entsprechenden Reaktionen bei der Isocumarin-3-carbonsäure auch in der Wärme ohne Kohlensäure-Abspaltung verlaufen<sup>2)</sup>. Gestützt wird die Annahme, daß die bei dieser Reaktion eintretende Kohlensäure-Abspaltung auf intermediäre Ringöffnung unter Bildung von Phenylamino-homophthalsäure:

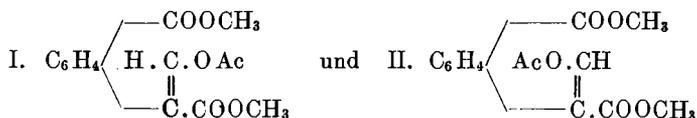


<sup>1)</sup> Bamberger, Ann. d. Chem. 288, 135.

<sup>2)</sup> Vergl. Bamberger und Frew, diese Berichte 27, 202 [1894].

zurückzuführen ist, durch die Beobachtung, daß fertig gebildete 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure beim Kochen mit Anilin keine Kohlensäure verliert.

Die Erwartung, beim Oxymethylen-homophthalester analoge Isomerieerscheinungen wiederzufinden, wie sie von W. Wislicenus<sup>1)</sup> beim Oxymethylen-phenylessigester festgestellt sind, hat sich nur teilweise erfüllt. Alle Versuche, die öligen, starke Eisenchloridreaktion zeigenden Oxymethylen-homophthalester nach dem beim Oxymethylen-phenylessigester zum Ziel führenden Methoden<sup>2)</sup> zu isomerisieren oder in kristallisierte Form überzuführen, blieben bisher beim Äthyl- wie beim Methyl-ester erfolglos und lieferten die Ester, soweit sie nicht unter den Versuchsbedingungen in Isocumarin-4-carbonsäureester übergeführt wurden, unverändert zurück. Dagegen gelang es, die Acylderivate des Oxymethylen-homophthalsäureesters (speziell der *m*-Nitrobenzoate des Oxymethylen-homophthalsäuremethyl-esters) nach den von W. Wislicenus<sup>3)</sup> für die Gewinnung isomerer Acylderivate des Oxymethylen-phenylessigesters ausgearbeiteten Methoden in zwei isomeren Formen zu gewinnen, von denen die eine (*α*-*m*-Nitrobenzoat) bei Ausführung der Acylierung in ätherischer Suspension, die andere (*β*-*m*-Nitrobenzoat) bei Ausführung der Acylierung in wäßriger Lösung entsteht. Von diesen erwies sich das *α*-Nitrobenzoat als das schwerer lösliche und höher schmelzende, während von den *m*-Nitrobenzoaten des Oxymethylen-phenylessigesters das bei Acylierung in wäßriger Lösung entstehende *β*-Nitrobenzoat das schwerer lösliche und höher schmelzende ist. Als geometrisch isomer würden die beiden *m*-Nitrobenzoate den Raumformeln



entsprechen, und diese Auffassung ließ erwarten, daß entweder eine der Formen beim Erhitzen in die andere umgelagert würde, oder daß eine Form leichter als die andere Ringschluß zu Isocumarin-4-carbonsäureester unter Abspaltung von *m*-Nitrobenzoesäureester erleiden würde. Entgegen dieser Erwartung konnte bisher weder die Umlagerung einer Form in die andere, noch ein Unterschied in der Beständigkeit beider Formen beim Erhitzen nachgewiesen werden. Nach

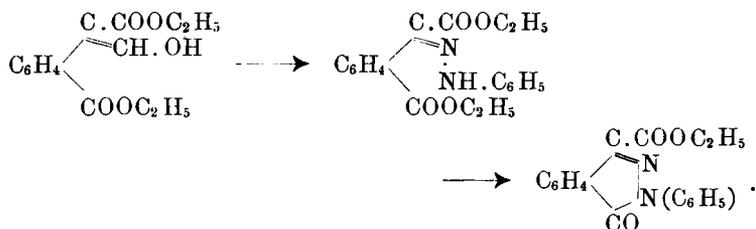
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **291**, 147 u. **312**, 37.

<sup>2)</sup> Vergl. W. Wislicenus, loc. cit. u. A. Michael, diese Berichte **38**, 203 [1905].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **312**, 46.

Versuchen, die noch der Nachprüfung in größerem Maßstab bedürfen, scheinen vielmehr beide Formen bei gleicher Temperatur in Iso-cumarin-4-carbonsäuremethylester und *m*-Nitro-benzoesäuremethylester zu zerfallen.

Von den Reaktionen des Oxymethylen-homophthalsäureesters wurde schließlich noch die Kupplung mit Diazobenzol studiert, die leicht und glatt eintritt und über das erwartete Phenylhydrazon des Phthalsäureesters hinaus zu dem aus diesem unter Ringschluß entstehenden 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäureester führt:



Der so gewonnene Ester konnte mit dem durch Esterifizierung der 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure erhaltenen Ester identifiziert werden und erwies sich als verschieden von dem aus Phthalonsäureester durch Einwirkung von Phenylhydrazin in der Kälte erhaltenen Phthalonsäureester-phenylhydrazon, das leicht z. B. durch Kochen mit Eisessig in 3-Phenylphthalazon-1-carbonester überführbar ist.

#### Experimentelles<sup>1)</sup>.

Versuch zur Benzylierung des Homophthalsäure-äthylesters<sup>2)</sup>: Eine aus 0.6 g Natrium und 12 ccm absolutem Alkohol bereitete alkoholische Lösung von Natriumäthylat wurde mit 4.7 g Homophthalsäureäthylester versetzt und der schwach gelb gefärbten Lösung 4.6 g Benzylbromid allmählich zugegeben, wobei unter merklicher Erwärmung nach kurzer Zeit Abscheidung von Natriumbromid eintrat. Das nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Tempe-

<sup>1)</sup> Die Homophthalsäure wurde nach Graebe u. Truempy (diese Berichte **31**, 375 [1898]) durch Reduktion von Phthalonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor dargestellt. Dabei erwies es sich zweckmäßig, länger als von Graebe und Truempy angegeben und zwar etwa 4—6 Stunden zu kochen, um sicher die primär entstehende Phthalidcarbonsäure vollständig zu reduzieren. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde bei mäßig schnellem Erhitzen bei 180—181°, also etwas höher, als bisher angegeben, gefunden.

<sup>2)</sup> Vergl. Gabriel, diese Berichte **20**, 2499 [1887] und über die Alkylierung des Glutaconsäureesters, Henrich loc. cit. u. Blaise, Bull. Soc. chim. [3] **29**, 1015 [1903].

ratur neutrale Reaktionsprodukt lieferte bei der Verarbeitung neben Benzyläthyläther unveränderten Homophthalsäureäthylester vom Sdp. 290° zurück, ohne daß höher siedender Benzyl-homophthalsäureester nachweisbar war.

Verhalten des Homophthalsäure-äthylesters und Homophthalsäure-anhydrids gegen Diazobenzol: Homophthalsäureäthylester wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von überschüssigem Kaliumacetat unter Eiskühlung — unter Bedingungen, bei denen Glutaconsäureäthylester glatt kuppelt<sup>1)</sup> — mit der berechneten Menge einer wäßrigen Diazobenzolchloridlösung versetzt. Auch nach etwa zwölfstündigem Stehen des Reaktionsgemisches im Eisschrank war Kupplung nicht eingetreten und als Verseifungsprodukt des aus dem Reaktionsgemisch wiedergewonnenen Esters nur Homophthalsäure, nicht aber Phenylphthalazoncarbonsäure nachweisbar.

Im Gegensatz zum Homophthalsäureester kuppelt Homophthalsäureanhydrid bei Zusatz von Diazobenzolchloridlösung (1 Mol.) zu der mit Kaliumacetat versetzten Lösung in Alkohol-Chloroform-Gemisch momentan unter Verschwinden der Diazoreaktion, Gelbfärbung der Mischung und Abscheidung eines gelben Niederschlags, der sich als normales Kupplungsprodukt (Benzolazo-homophthalsäureanhydrid oder Phenylhydrazon des Phthalonsäureanhydrids) erweist. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird es in langen, rotgelben Nadeln vom Schmp. 199° rein erhalten.

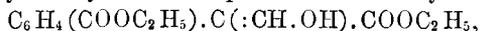
0.1116 g Sbst.: 0.2765 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.1197 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 718 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.67, H 3.67, N 10.53.

Gef. » 67.57, » 3.98, » 10.66.

Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Benzol und Essigäther, ziemlich leicht löslich in Chloroform. Unlöslich in wäßrigen Alkalien, wird es durch alkoholisches Kali schon in der Kälte gelöst unter Bildung eines Salzes, aus dessen wäßriger Lösung Mineralsäuren 3-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäure abscheiden. Auch durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure (zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eisessig) wird es in Phenylphthalazon-carbonsäure übergeführt.

Oxymethylen-homophthalsäureäthylester,



entsteht in guter Ausbeute bei der Kondensation von Homophthalsäureäthylester und Ameisensäureäthylester nach der von W. Wislicenus<sup>2)</sup> für die Kondensation von Phenylessigester und Ameisensäureester ausgearbeiteten Vorschrift durch Einwirkung von Natrium

<sup>1)</sup> F. Henrich, diese Berichte **35**, 1666 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **291**, 164.

auf die absolut-ätherische Lösung der Ester. Der unter allmählichem Verbrauch des Natriums entstehenden, tief gelbbraun gefärbten Lösung wurde nach etwa 24-stündigem Stehen durch Ausschütteln mit Eiswasser der Oxymethylen-homophthalsäureäthylester in Form seines Natriumsalzes entzogen und aus dessen wäßriger Lösung (nach Entfernung neutraler Produkte durch Ausschütteln mit Äther) durch Ansäuern mit Schwefelsäure als farbloses, dickflüssiges Öl abgeschieden, das stark saure Eigenschaften und intensiv blauviolette Eisenchloridreaktion zeigt. In freiem Zustand erleidet der Oxymethylen-homophthalsäureester eine anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende, durch Temperaturerhöhung außerordentlich beschleunigte, bei etwa 100° in etwa 2 Stunden vollständige Umwandlung in einen festen Körper, der nicht mehr in Alkali löslich ist, keine Eisenchloridreaktion zeigt und sich als Isocumarin-4-carbonsäureäthylester erweist. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch unter den verschiedensten Bedingungen und wird durch verdünnte Alkalien oder Säuren wesentlich beschleunigt. Alle Versuche, den Oxymethylen-homophthalsäureester krystallisiert zu erhalten, oder nach den beim Oxymethylen-phenylessigester<sup>1)</sup> zum Ziel führenden Methoden in eine isomere, krystallisierte Form überzuführen, blieben erfolglos. Von einer Analyse des freien Oxymethylen-homophthalesters wurde Abstand genommen, da seine völlige Reingewinnung infolge seiner Nichtkrystallisierbarkeit, seiner stark sauren Eigenschaften (die eine Abtrennung von sauren Nebenprodukten erschweren) und seines leichten Übergangs in Isocumarin-carbonsäureester kaum durchführbar erscheint.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Diazobenzolchlorid und überschüssigem Kaliumacetat tritt momentan Kupplung (unter Verschwinden der Diazoreaktion) ein<sup>2)</sup>, als deren Produkt 3-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäureäthylester erhalten wurde. Durch Umkrystallisieren aus 70-prozentigem Alkohol rein erhalten, bildet er kleine, farblose Prismen vom Schmp. 115°.

0.1366 g Sbst.: 0.3456 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1303 g Sbst.: 12 ccm N (22.5°, 714 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.39, H 4.76, N 9.52.

Gef. » 69.03, » 4.90, » 9.76.

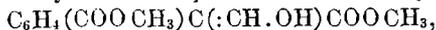
Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. Wurde durch Verseifung zu 3-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäure und Vergleich mit dem durch Esteri-

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 147; **312**, 37 und A. Michael, diese Berichte **39**, 203 [1906].

<sup>2)</sup> In gleich glatter Weise kuppelt auch Oxymethylen-phenylessigester mit Diazobenzol, ohne daß bei dieser Reaktion ein Unterschied zwischen den isomeren Formen zu bemerken war.

fizierung der Phenylphthalazon-carbonsäure (nach der E. Fischer und Speierschen Methode) erhaltenen Ester identifiziert<sup>1)</sup>. Löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure und zeigt nicht die Bülow'sche Reaktion.

Oxymethylen-homophthalsäuremethylester,



scheidet sich bei der Kondensation von Homophthalsäuremethylester und Ameisensäuremethylester in Form seines Natriumsalzes ab, das durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther als fast farbloses, krystallinisches Pulver erhalten wird.

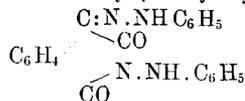
<sup>1)</sup> Der nach der gleichen Methode aus Phenylphthalazoncarbonsäure gewonnene Methylester zeigte den in der Literatur (Henriques, diese Berichte 21, 1610 [1888]) angegebenen Schmp. 114°, scheint demnach auffallenderweise etwas niedriger als der Äthylester zu schmelzen. Das zum Vergleich aus Phthalonsäureäthylester und Phenylhydrazin dargestellte Phenylhydrazon des Phthalonsäure-äthylesters scheidet sich aus der Lösung der Komponenten in wenig Äther als gelblicher Niederschlag aus und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 70-prozentigem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 111° erhalten. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser.

0.1226 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 720 mm).



Wird durch Kochen mit Eisessig in Phenylphthalazon-carbonsäureester, durch Verseifung mit Alkali und Fällen mit Mineralsäure in 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure übergeführt. Die intensiv gelbrot gefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die frisch bereitet die Bülow'sche Reaktion zeigt, entfärbt sich beim Stehen ziemlich schnell.

Neben diesem Phenylhydrazon entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phthalonsäureester ein schwer löslicher, aus Benzol in gelben Krystallnadeln vom Schmp. 218—219° krystallisierender Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ , der als Hauptprodukt beim Erwärmen von Phthalonsäureester mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung erhalten wird. Der gleiche Körper konnte aus dem Phthalonsäureanhydrid-phenylhydrazon, nicht aber aus Phenylphthalazon-carbonsäureester, durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung gewonnen werden und ist vermutlich als Phenylhydrazon des Phthalonylphenylhydrazids



aufzufassen.

0.1405 g Sbst.: 20.6 ccm N (19°, 117.5 mm).



Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und zeigt Bülow'sche Reaktion.

0.2061 g Sbst.: 0.0556 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}$ . Ber. Na 8.91. Gef. 8.74.

Mäßig leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Der aus ihm durch Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Oxymethylen-homophthalsäuremethylester konnte bisher ebenso wie der Äthylester, dem er in seinen Reaktionen vollkommen gleicht, nicht krystallisiert erhalten werden und geht analog diesem leicht in Isocumarin-4-carbonsäuremethylester über. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung liefert er ein Kupfersalz, das sich im Gegensatz zu dem des Äthylesters in krystallisierter Form abscheidet und durch Umkrystallisieren aus Benzol in hellgrünen Krystallen vom Schmp.  $124^\circ$  erhalten wird.

0.0874 g Sbst.: 0.0128 g  $\text{CuO}$ .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 11.98. Gef. Cu 11.72.

Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Gibt in alkoholischer Lösung die gleiche, intensiv violette Eisenchloridreaktion wie der freie Ester.

Durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf das Natriumsalz des Oxymethylen-homophthalsäuremethylesters wurden zwei isomere *m*-Nitrobenzoate erhalten<sup>1)</sup>.

$\alpha$ -*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylen-homophthalsäuremethylesters: Das trockne Natriumsalz wurde in der 20-fachen Menge absoluten Äthers suspendiert und nach Zusatz von *m*-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) mehrere Stunden unter Eiskühlung geschüttelt, wobei sich das  $\alpha$ -Nitrobenzoat in farblosen Krystallen abscheidet. Nach Abtrennung geringer Mengen *m*-Nitrobenzoesäure durch Ausziehen mit Sodalösung wird es durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in kurzen, derben Prismen vom Schmp.  $139^\circ$  erhalten.

0.1936 g Sbst.: 0.4204 g  $\text{CO}_2$ , 0.0702 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1720 g Sbst.: 6.3 ccn N ( $18^\circ$ , 717 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ . Ber. C 59.22, H 3.89, N 3.63.

Gef. » 59.25, » 4.03, » 3.99.

Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform.

$\beta$ -*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylen-homophthalsäuremethylesters: Eine frisch bereitete Lösung des Oxymethylen-homophthalsäuremethylesters in der berechneten Menge Normal-Kalilauge wurde mit *m*-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) unter Zusatz von etwas Äther etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Eiskühlung geschüttelt. Der dabei abgeschiedene farblose Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, durch Ausschütteln mit Sodalösung von *m*-Nitrobenzoesäure befreit und nach Abdampfen

<sup>1)</sup> Über die isomeren *m*-Nitrobenzoate des Oxymethylen-phenyllessigesters vergl. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **312**, 48.

des Äthers aus Methylalkohol umkrystallisiert. Feine zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln vom Schmp. 98°.

0.1774 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O. — 0.1269 g Sbst.: 4.7 ccm N (18°, 717 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.22, H 3.89, N 3.63.

Gef. » 58.88, » 4.05, » 4.05.

Bei analogen Löslichkeitsverhältnissen in allen Lösungsmitteln merklich leichter löslich als das isomere  $\alpha$ -Nitrobenzoat.

Versuche zur Umlagerung der isomeren Nitrobenzoate durch Erhitzen waren bisher erfolglos. Beide Nitrobenzoate blieben bei 120—130° unverändert, zerfielen dagegen bei etwa 140° unter Bildung eines Produktes, in dem keines der Isomeren nachweisbar war, in dem vielmehr nach Schmelzpunkt (ca. 58°), Löslichkeit und Verhalten ein molekulares Gemisch von Isocumarin-carbonsäuremethylester und *m*-Nitrobenzoesäuremethylester vorzuliegen scheint, deren Trennung bisher nicht gelang.

Isocumarin-4-carbonsäureäthylester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \text{-----} \text{O} \\ \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \text{:CH} \end{array} \right.$

entsteht aus dem Oxymethylen-homophthalsäureäthylester unter den verschiedensten Bedingungen (s. oben) und wird aus diesem zweckmäßig gewonnen durch ca. 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad (bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion). Seine Bildung aus Oxymethylen-homophthalsäureester vollzieht sich schnell und glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur in der wäßrigen Lösung der Alkalisalze, selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalicarbonats. Beim Stehen einer solchen, in frisch bereitetem Zustand klaren, gelblichen Lösung, aus der beim Ansäuern unveränderter Oxymethylen-homophthalester gefällt wird, beginnt nach kurzer Zeit (etwa ¼ Std.) eine allmählich fortschreitende, nach Verlauf mehrerer Stunden beendete Abscheidung farbloser Krystalle, die sich mit dem auf anderem Wege gewonnenen Isocumarin-4-carbonsäureäthylester identisch erweisen. Durch Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol wird der Isocumarin-4-carbonsäureäthylester in farblosen, glänzenden Nadeln (langgestreckten, mikroskopischen Prismen) vom Schmp. 67—68° erhalten.

0.1586 g Sbst.: 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O.

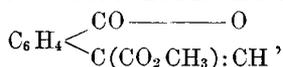
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.05, H 4.58.

Gef. » 65.95, » 4.53.

Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Zeigt keine Eisenchloridreaktion und kuppelt im Gegensatz zum Oxymethylen-homophthalsäureester in essigsaurer Lösung nicht mit Diazobenzol. Durch Kochen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali wird der Isocumarin-4-carbonsäureäthylester, ebenso wie der Formyl-homophthalsäureester in Ameisensäure und Homophthal-

säure gespalten, die durch Schmelzpunkt und Titration identifiziert wurde.

Isocumarin-4-carbonsäuremethylester,



wird nach den beim Äthylester beschriebenen Methoden aus Oxymethylen-homophthalsäuremethylester gewonnen. Farblose Nadeln (unter dem Mikroskope langgestreckte Prismen) vom Schmp. 97°. In Löslichkeit, Habitus und Verhalten völliges Analogon des Äthylesters.

0.0910 g Sbst.: 0.2154 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.71, H 3.92.

Gef. » 64.53, » 3.92.

Isocumarin-4-carbonsäure<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \dot{\text{C}}\text{H} \end{cases}$

wird in guter Ausbeute durch längeres Erwärmen ihrer Ester oder auch des Oxymethylen-homophthalsäureesters mit konzentrierter Salzsäure, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eisessig, erhalten. Die sich als fein krystallinischer Niederschlag abscheidende Isocumarin-4-carbonsäure, neben der besonders nach längerem Erwärmen Spuren von Isocumarin nachweisbar waren, wird durch Umkrystallisieren aus Sprit oder Eisessig in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 244° erhalten.

0.1194 g Sbst.: 0.2757 g CO<sub>2</sub>, 0.0361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.16, H 3.16.

Gef. » 62.98, » 3.35.

Titration: 0.0868 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 4.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. für 1 Mol. 4.57 ccm). In Berührung mit überschüssigem Alkali in der Kälte werden etwas mehr als 2 Mol. Alkali verbraucht unter Bildung eines Salzes, aus dem sich durch Ansäuern Isocumarin-4-carbonsäure nicht wieder gewinnen ließ.

Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aceton. Zeigt in Habitus und Verhalten weitgehende Ähnlichkeit mit der Isocumarin-3-carbonsäure. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Schwermetallsalzen schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz ist wenig beständig und konnte nur bei Einhaltung der von Bamberger und Frew<sup>2)</sup> für die Darstellung des isocumarin-3-car-

<sup>1)</sup> Vergl. Isocumarin-3-carbonsäure: Bamberger und Kitschelt, diese Berichte **25**, 896, 1142 [1892]. Zincke, diese Berichte **25**, 1495 [1892]. Bamberger und Frew, diese Berichte **27**, 207 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 207 [1894].

bonsauren Silbers aufgefundenen Bedingungen als fast farbloser Niederschlag in ziemlich haltbarer Form erhalten werden. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Säure größtenteils unzersetzt. Beim Kochen mit 50-prozentiger Schwefelsäure oder 85-prozentiger Phosphorsäure <sup>1)</sup> liefert sie unter Kohlensäure-Abspaltung Isocumarin, das am besten durch Erhitzen des trocknen Silbersalzes <sup>2)</sup> erhalten und durch seinen Schmp. (47°) sowie durch Überführung in sein Dibromid (Schmp. 135°) identifiziert wurde.

0.1076 g Sbst.: 0.1316 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$ . Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.04.

Durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Isocumarin-4-carbonsäure schnell und glatt in Ameisensäure und Homophthalsäure gespalten und unterscheidet sich dadurch charakteristisch von der Isocumarin-3-carbonsäure, bei der die analoge Spaltung in Oxalsäure und *o*-Toluylsäure sehr langsam verläuft <sup>3)</sup>. Durch Einwirkung von Ammoniak wird sie schon in der Kälte in Isocarbostyryl-4-carbonsäure, durch Kochen mit Anilin unter Kohlensäure-Abspaltung in 2-Phenylisocarbostyryl übergeführt (s. unten).

Isocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester,



scheidet sich aus der beim Übergießen von Oxymethylen-homophthalsäureäthylester mit überschüssigem, konzentriertem, wäßrigem Ammoniak zunächst entstehenden, gelblich gefärbten Lösung allmählich in der Kälte, schneller beim Erwärmen in Form von Krystallen ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 227° erhalten. Der gleiche Ester entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Isocumarin-4-carbonsäureäthylester und krystallisiert aus einer Lösung dieses Esters in alkoholischem Ammoniak (die zunächst auf Zusatz von Wasser nicht getrübt wird) nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, in farblosen Nadeln ab.

0.1048 g Sbst.: 0.2552 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.1088 g Sbst.: 6.6 ccm N (16.5°, 708.5 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$ . Ber. C 66.36, H 5.07, N 6.45.

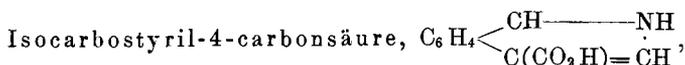
Gef. » 66.41, » 5.15, » 6.57.

<sup>1)</sup> Vergl. Gottlieb, diese Berichte **32**, 964 [1899].

<sup>2)</sup> Bamberger und Frew, diese Berichte **27**, 207 [1894].

<sup>3)</sup> Bamberger, Ann. d. Chem. **288**, 135.

Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, kaum löslich in Wasser. Zeigt keine Eisenchloridreaktion.



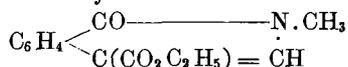
wird in Form ihres schwerlöslichen Ammoniumsalzes aus der Lösung der Isocumarin-4-carbonsäure in überschüssigem, konzentriertem, wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden. Wird die Lösung von Isocumarin-4-carbonsäure in Ammoniak erwärmt, so entstehen neben Isocarbostyryl-4-carbonsäure reichliche Mengen von in verdünntem Alkali unlöslichem Isocarbostyryl, das durch Schmp. (205—209°) und Stickstoffbestimmung identifiziert wurde. Die gleiche Säure wird glatt auch durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali erhalten. Aus den Lösungen ihrer Salze fällt sie beim Ansäuern in Form gelatinöser, kleisterartiger Flocken aus und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in farblosen Nadeln erhalten, die bei 290° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.0964 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 715 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 7.41. Gef. N 7.65.

Gleicht in Habitus, Löslichkeit und Verhalten vollkommen der isomeren Isocarbostyryl-3-carbonsäure<sup>1)</sup>, nur zeigt sie die für diese charakteristische Eisenchloridreaktion wenig deutlich. Bei schnellem Erhitzen destilliert sie unter überwiegendem Zerfall in Isocarbostyryl zum Teil unzersetzt.

2-Methyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester,



entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf Oxymethylen-homophthalsäureäthylester oder Isocumarin-carbonsäureäthylester, die unter gleichen Erscheinungen wie die Einwirkung von Ammoniak verläuft. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird er in großen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 98° erhalten.

0.1115 g Sbst.: 0.2749 g  $\text{CO}_2$ , 0.0577 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1541 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 715 mm).

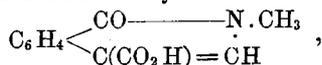
$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 67.53, H 5.63, N 6.06.

Gef. » 67.26, » 5.74, » 6.26.

<sup>1)</sup> Bamberger u. Kitschelt, diese Berichte **25**, 1143 [1892]; Zincke, diese Berichte **25**, 1496 [1892].

Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, kaum löslich in Wasser. Verseifung mit methylalkoholischem Kali führt zu

2-Methyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure,



die sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern als farblose, gallertartige Masse abscheidet und durch Umkrystallisieren aus Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 262° erhalten wird. Die gleiche Säure wird auch durch Einwirkung von Methylamin auf Isocumarin-4-carbonsäure in der Kälte erhalten.

0.1044 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 718 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 6.90. Gef. N 7.06.

Titration: 0.1442 g brauchten zur Neutralisation 7.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge (ber. 7.1 ccm).

In Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Phenylaminomethylen-homophthalsäureäthylester,



entsteht aus Oxymethylen-homophthalsäureäthylester unter der Einwirkung von überschüssigem Anilin bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzem (etwa 5–10 Minuten langem) Kochen und scheidet sich beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure als bald erstarrendes Öl ab. Sehr glatt und rein wird er auch erhalten durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf die frisch bereitete, wäßrig-alkoholische Lösung des Oxymethylen-homophthalsäureester-Kaliumsalzes.

Durch Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol wird er in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmp. 102.5° gewonnen.

0.1082 g Sbst.: 0.2804 g  $\text{CO}_2$ , 0.0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1196 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 728 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 70.79, H 6.19, N 4.13.

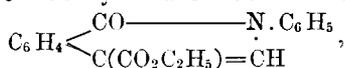
Gef. » 70.70, » 6.38, » 4.23.

Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. Verseifung mit alkoholischem Kali führt schon in der Kälte zu 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure, ohne daß die der Phenylaminomethylen-glutaconsäure<sup>1)</sup> entsprechende Phenylaminomethylen-homophthalsäure faßbar war.

Durch längeres ca. 2-stündiges Kochen mit überschüssigem Anilin oder Erhitzen für sich (auf 220°) wird der Phenylaminomethylen-homophthalester unter Alkoholabspaltung und Ringschluß übergeführt in

<sup>1)</sup> v Pechmann, Ann. d. Chem. **273**, 164.

## 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester,



der auch direkt aus Oxymethylen-homophthalsäureäthylester durch längeres Kochen mit überschüssigem Anilin oder aus Isocumarin-4-carbonsäureäthylester<sup>1)</sup> durch kurzes Kochen mit Anilin erhalten werden kann. Farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 118°.

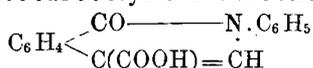
0.0855 g Sbst.: 0.2314 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O. — 0.0774 g Sbst.: 3.4 ccm N (16°, 725 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.

Gef. » 73.80, » 5.38, » 4.89.

In organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als Phenylaminomethylen-homophthalsäureäthylester, unlöslich in Wasser. Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali führt glatt zur

## 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure,



die aus ihrer alkoholischen Lösung beim Ansäuern als farbloser, gallertartiger Niederschlag ausfällt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 267° gewonnen wird.

0.1154 g Sbst.: 5.8 ccm N (15.5°, 723 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.28 Gef. N 5.54.

Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heißem. Entsteht auch durch Verseifung des Phenylaminomethylen-homophthalesters mit Alkali, kann jedoch nicht aus Isocumarin-4-carbonsäure durch Kochen mit überschüssigem Anilin erhalten werden<sup>2)</sup>, da hierbei unter Kohlensäure-Abspaltung ausschließlich 2-Phenyl-isocarbostyryl vom Schmp. 117.5° resultiert. Die fertig gebildete Säure spaltet beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Einwirkung von Anilin auf Isocumarin-4-carbonsäureäthylester bei gewöhnlicher oder bei Wasserbad-Temperatur liefert neben neutralen Produkten alkalilösliche, saure Zwischenprodukte, die bei der Verseifung 2-Phenyl-isocarbostyryl-4-carbonsäure liefern und vermutlich der von v. Pechmann und Welsh (diese Berichte 17, 2390 [1884]) durch Einwirkung von Anilin auf Cumalinsäureester erhaltenen Phenylaminomethylen-glutaconester-säure entsprechen.

<sup>2)</sup> vgl. dagegen 2-Phenyl-isocarbostyryl-3-carbonsäure, Bamberger und Frew, diese Berichte 27, 202.

Anilin keine Kohlensäure ab und läßt sich unverändert wiedergewinnen. Destilliert auch bei schnellem Erhitzen nur zum kleinen Teil unzersetzt unter vorwiegendem Zerfall in Kohlensäure und Phenylisocarbostryl.

Hrn. Dr.-O. Wedekind sprechen wir für die uns geleistete eifrige Unterstützung unsern besten Dank aus.

### 528. W. Vieweg:

#### Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose.

[II. Mitteilung, aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

#### Einfluß des Kochsalzes.

Oswald Karlowitsch Miller<sup>1)</sup> stellte durch seine Versuche fest, daß Carbonate und Chloride der Alkalien, die von der Cellulose selbst nicht absorbiert werden, einen Einfluß auf die Aufnahme von NaOH aus Natronlaugen durch Cellulose nicht ausüben.

Ich kam auf Grund meiner Versuche zu dem entgegengesetzten Resultat, daß Cellulose aus einer mit Kochsalz gesättigten Natronlauge bedeutend mehr NaOH aufnimmt, als aus Lauge derselben Konzentration ohne Kochsalz.

Tabelle 1.

Aufnahme von NaOH durch Cellulosen aus Laugen bei 20°.

Laugen- Konzentration		Baumwolle		Crinol <sup>2)</sup>	
		Natron- lauge	Kochsalz- Natron- lauge	Natron- lauge	Kochsalz- Natron- lauge
Beispiel 1	2 ‰	0.9	—	4.1	7.2
» 2	4 ‰	2.7	3.8	—	10.5
» 3	8 ‰	4.4	6.4	9.1	15.1
» 4	12 ‰	8.4	14.5	12.7	16.2
» 5	16 ‰	11.3	17.1	12.7	17.4
» 6	20 ‰	13.2	17.4	14.1	18.3
» 7	24 ‰	12.8	18.3	—	19.1

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 361 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. Anm. 1 auf S. 3270.